(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월06일
(11) 등록번호 10-1369245
(24) 등록일자 2014년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0125508
(22) 출원일자 2012년11월07일
심사청구일자 2012년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR101162492 B1*
KR1020020034109 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김형일
대전 유성구 어은로 57, 132동 1304호 (어은동, 한빛아파트)
유종민
충북 청주시 상당구 율봉로 8, 203동 1403호 (사천동, 남광하우스토리B단지)
한지호
충청남도 아산시 염치읍 방현3리 406
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

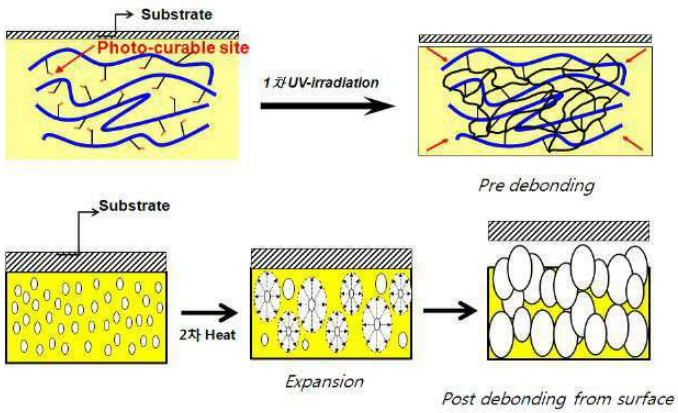
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 **광경화 및 팽창에 의한 피착제로부터의 박리 방법 및 이의 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 발포제를 포함하는 광가교성 점착제 조성물에 관한 것으로 발포제(A); 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B) 또는 상기 알킬글리시딜 에테르 대신에 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C); 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합 및 자외선 조사면의 맞닿아 있는 최상부의 투명필름의 이형이 용이한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

발포제(A); 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B) 또는 상기 알킬글리시딜 에테르 대신에 중량평균분자량이 200-5000인 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C); 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

(메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

알킬글리시딜에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서

상기 실록산 프리폴리머는, 2개의 말단기를 가지며, 말단기 한쪽은 글리시딜기, 다른 말단기 한쪽은 엔드캡핑(end capping)된 실록산화합물인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 발포제는 열팽창성 중공구체, 무기발포제 및 유기발포제로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 부가중합형 공중합체 또는 실록산계 부가중합형 공중합체 100중량부에 대하여 상기 발포제 0.1~3 중량부를 함유하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 발포제는 80℃~230℃에서 5~180초 가열하여 발포되는 것을 특징으로 하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 9

i) 기재상에 제 1항 내지 8항에서 선택된 어느 한 항의 광가교성 점착제 조성물을 도포하는 단계,

ii) 도포된 광가교성 점착제 조성물 위에 상부필름을 덮는 단계,

iii) 상기 상부필름에 자외선을 조사하여 점착제 조성물을 경화하는 단계

iv) 경화된 상기 조성물을 가열하여 상기 조성물에 포함된 발포제가 발포되는 단계 및

v) 상기 상부필름을 이형하는 단계

를 포함하는 광가교성 점착제의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 i)단계에서 도포두께는 20~40 ㎛ 인 광가교성 점착제의 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 iii) 단계에서 자외선 조사는 200~500 mJ/㎠ 로 조사하는 광가교성 점착제의 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 iv) 단계에서 가열은 80℃~230℃에서 5~180초간 수행하는 광가교성 점착제의 제조방법.

청구항 13

제 9항의 제조방법으로부터 제조되는 광가교성 점착제.

청구항 14

제 1항 내지 8항 중 어느 한 항의 광가교성 점착제 조성물을 포함하는 점착제, 접착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 부가중합 공중합체 및 발포제를 포함하는 광가교성 점착제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 패키지 기술은 초기 삽입형 패키지인 이중직렬패키지(DIP), 핀그리드어레이(PGA) 형태에서 패키지 크기가 작고 전기적 성능이 우수한 표면실장형 패키지인 쿼드플랫패키지(QFP), 스몰아웃라인패키지(SOP) 형태로 발전하여 미세피치 표면실장형 씬쿼드플랫패키지(TQFP), 씬스몰아웃라인패키지(TSOP) 등을 거쳐 발전하고 있다.

[0003] 최근 복수개의 칩을 하나의 캐리어에 패키징하여 작고, 값싸게 만드는 멀티칩패키징(MCP, multi chip packaging)의 관심이 증대되고 있다. MCP는 기존의 단일칩 패키지에서 사용하는 금속 리드프레임, 볼그리드어레이(BGA) 기판 등을 사용하여, TSOP, QFP, BGA, 칩스케일패키지(CSP) 등의 형태로 패키지한다. MCP는 몇개의 메모리 칩을 패키지한 구조 또는 중앙처리장치(CPU)와 몇개의 커패시터를 함께 패키지한 구조 등에 있어서 매우 효율적으로 알려져 있다.

[0004] MCP에 사용되는 웨이퍼는 기존의 웨이퍼에 비해 매우 얇은 두께로 가공이 되기 때문에 기존의 공정 접합 소재를 사용할 경우 정밀가공이 매우 어려우며, 제조시 전사공정 에서 파괴 및 불량이 되는 경우가 많아서 수율에 악영향을 미치는 문제가 있다. 따라서 본딩 및 디본딩 고분자 점착소재는 자외선 조사전에는 어느 정도 높은 접착력을 유지하고 있다가 자외선을 조사하면 경화에 의해 접착력이 급격히 감소되어 쉽게 반도체 칩이 제거될 수 있

는 기능을 가지고 있어야 한다.

[0005] 또한 점착제를 도포하고 그 위에 투명필름을 덮여 자외선을 조사한 후에는 필름이형이 용이해야 한다.

[0006] 아크릴계 점착제 조성물은 특수 라벨지나 테이프, 표면보호용 점착시트 및 마스킹용 점착 테이프, 웨이퍼 제조 공정용 테이프 등에서 현재 산업분야 전반에 널리 사용되고 있다.

[0007] 이와 같은 용도로 점착제를 적용하기 위해서는 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적을 것을 요구하는데, 여기서 젖음성이란 점착제가 가지는 표면에너지 및 점착특성에 의해 부착후 순간적으로 젖어드는 성질을 말하며, 재박리성이란 점착제가 가지는 점착성에 의해 피착재에 점착된 후 잔유물을 남기지 않고 다시 피착재로부터 떨어지는 성질을 말한다.

[0008] 지금까지 알려져 있는 점착필름에서 점착층은 초기점착력 및 재박리성의 물성은 적정하나, 부착후 시간이 흐르면 점착력의 경시변화 및 잔유물이 생기는 문제를 야기하고, 피착제와 점착제와의 상호작용으로 인하여 점착력이 상승하고 점착력 상승으로 인한 잔유물이 남게 되는 결과를 초래하였다.

[0009] 이를 해결하기 위하여 미국등록특허 제5,955,512호(특허문헌 1)에서는 분자량 200,000을 갖는 아크릴공중합체, 광중합용 우레탄아크릴레이트, 아크릴오일 또는 메타크릴오일기를 갖고 있는 광중합이 가능한 조성물, 경화제, 가소제 등을 사용하여 피착제 위에 점착제를 남기지 않고 점착력을 감소시키는 방법을 이용하고 있다.

[0010] 그러나 상기 방법의 광경화형 점착제의 경우 자외선 조사시 광중합이 효과적으로 진행되지 않고, 또한 광중합이 가능하더라도 조사면의 맞닿아 있는 최상부의 투명필름의 이형이 용이하지 않는 문제점이 있다.

[0011] 이러한 문제는 MCP에 사용되는 웨이퍼의 가공에 문제점을 일으킬 수 있다. MCP(milti-chip packaging)에 사용되는 웨이퍼는 기존의 웨이퍼에 비해 매우 얇은 두께로 가공이 되기 때문에 기존의 공정 접합 소재를 사용할 경우 정밀가공이 매우 어려우며, 제조공정의 전사공정에서 파괴 및 불량이 되는 경우가 많아서 수율에 악영향을 미치는 문제가 있다. 따라서 본딩 및 디본딩 고분자 접착소재는 자외선 조사 전에는 어느 정도 높은 접착력을 유지하고 있다가 자외선을 조사하면 경화에 의해 접착력이 급격히 감소되어 쉽게 반도체 칩이 제거될 수 있는 기능을 가지고 있어야 한다.

[0012] 따라서 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합 및 조사면의 맞닿아 있는 최상부의 투명 상부필름의 이형이 용이한 점착제 조성물에 대한 필요성이 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제5,955,512호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기 필요성에 부합하기 위한 것으로, 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합 및 조사면의 맞닿아 있는 최상부의 투명 상부필름의 이형이 용이한 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 해결하기 위하여 본 발명은,

[0016] 발포제(A); 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B) 또는 상기 알킬글리시딜 에테르 대신에 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C); 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다.

[0017] 이때, (메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다.

[0018] 알킬글리시딜에테르는 라우릴 글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0019] 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0020] 상기 실록산 프리폴리머는 중량평균분자량이 200-5000이며, 2개의 말단기를 가지며, 말단기 한쪽은 글리시딜기, 다른 말단기 한쪽은 엔드캡핑(end capping)된 실록산화합물이다.

[0021] 상기 발포제는 열팽창성 중공구체, 발포성 미소캡슐, 무기발포제 및 유기발포제로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0022] 상기 부가중합형 공중합체 또는 실록산계 부가중합형 공중합체 100중량부에 대하여 상기 발포제 0.1~3 중량부를 함유할 수 있다.

[0023] 상기 발포제는 80℃~230℃에서 5~180초 가열하여 발포되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한 본 발명은,

[0025] i) 기재상에 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물을 도포하는 단계,

[0026] ii) 도포된 광가교성 점착제 조성물 위에 상부필름을 덮는 단계,

[0027] iii) 상기 상부필름에 자외선을 조사하여 점착제 조성물을 경화하는 단계,

[0028] iv) 경화된 상기 조성물을 가열하여 상기 조성물에 포함된 발포제를 발포시키는 단계 및

[0029] v) 상기 상부필름을 이형하는 단계를 포함하는 광가교성 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0030] 이때, 상기 i)단계에서 도포두께는 10~100㎛일 수 있으며, 구체적으로는 20~40㎛일 수 있다.

[0031] 상기 iii) 단계에서 자외선 조사는 100~1000 mJ/㎠로 조사할 수 있으며, 구체적으로는 200~500 mJ/㎠로 조사할 수 있다.

[0032] 상기 iv) 단계에서 가열은 80℃~230℃에서 5~180초간 수행하는 것이 바람직하다.

[0033] 이러한 본 발명에 따른 제조방법으로부터 제조되는 광가교성 점착제는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0034] 또한 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물을 포함하는 점착제, 접착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이장치는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0035] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0036] 본 발명은 발포제(A); 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B) 또는 상기 알킬글리시딜 에테르 대신에 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C); 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다.

[0037] 본 발명자는 상기 부가중합형 공중합체에 광가교성 단량체가 부가중합된 광가교성 부가중합형 공중합체 또는 실록산 프리폴리머가 부가중합된 광가교성 실록산계 부가중합형 공중합체에 본 발명에 따른 발포제를 포함하였을 때, 자외선 조사 및 가열 후 상부필름의 이형이 용이한 광가교성 점착제 조성물을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 자외선 조사 및 가열 후 상부필름의 이형에 관한 메커니즘은 도 1에 나타낸 바와 같다.

[0038] 본 발명의 각각의 구성에 대하여 설명하기로 한다.

[0039] 먼저 발포제(A)는 본 발명의 부가중합형 공중합체 또는 실록산계 부가중합형 공중합체와 혼합 및 상용성이 우수하며, 에너지를 수용하면 발포되는 특성이 있는 것으로서, 열 또는 자외선 등의 에너지를 수용하면 발포되는 것이 바람직하다.

[0040] 구체적인 예로는 열팽창성 중공구체, 발포성 미소캡슐, 무기발포제 및 유기발포제 등이 있다.

[0041] 무기발포제의 예는 중탄산나트륨, 탄산 암모늄, 중탄산암모늄, 아질산암모늄 등의 탄산염화합물; 폴리인산아미드, 폴리인산암모늄, 인산멜라민 등의 인산염화합물; 전분, 셀룰로오스, 당류, 디펜타에리스리톨 등의 탄화성

재료; 마그네슘분말, 알루미늄분말 등의 경금속; 수소화붕소 나트륨, 수소화나트륨 등의 수소화물; 아지화나트륨 등의 아지화물 등을 들 수 있다.

[0042] 유기발포제의 예는 아조디카르본아미드, 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조화합물; 디니트로소펜타메틸렌테트라민, N,N'-디니트로소-N,N'-디메틸테레프탈아미드등의 니트로소화합물; p-톨루엔술포닐히드라지드, p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드), 히드라존카르본아미드 등의 히드라지드화합물; p-톨루엔술포닐아지드, 아세톤-p-설포닐히드라존, 멜라민, 유레아, 디시안디아미드 등을 들 수 있다.

[0043] 한편 본 발명에 따른 유기발포제는 구체적으로 100℃ 이상, 160℃ 이하의 온도에서 열분해가 개시되는 저온 열분해성 유기발포제일 수 있다.

[0044] 저온 열분해성 유기발포제계는 100℃～160℃ 의 온도에서 열분해가 개시되는 저온 열분해성 유기발포제만으로 이루어지는 것과, 100℃～160℃, 또는 보다 고온에서 열분해가 개시되는 열분해성 유기발포제와 발포보조제의 조합으로 이루어지는 것이 포함된다. 열분해성 유기발포제 자체의 열분해 개시온도가 100℃～160℃인 것은 열분해성 유기발포제를 단독으로 사용할 수 있다. 또한, 열분해성 유기발포제 자체의 열분해 개시온도가 100℃～160℃보다 높은 것이라 해도, 발포보조제를 조합하여 사용함으로써 열분해 개시온도를 100℃～160℃ 까지 낮출 수 있다. 본 발명에서는 이러한 열분해성 유기발포제와 발포보조제의 조합도 저온 열분해성 유기발포제로서 사용할 수 있다.

[0045] 100℃ 이상, 160℃ 이하의 온도에서 열분해가 개시되는 저온 열분해성 유기발포제의 구체예로는 (괄호 안에 열분해 개시온도를 나타냄), p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드) (155-160℃ ; 이하 「OBSH」라 기재하기도 함), 아조이소부틸로

[0046] 니트릴 (100-108℃), N,N'-디니트로소-N.N'-디메틸테레프탈아미드 (105℃), p-톨루엔술포닐히드라지드 (110-115℃)등을 들 수 있다. 또, 열분해 개시온도가 160℃ 보다 높은 열분해성 유기발포제라 해도, 적당한 발포보조제를 조합하여 사용함으로써 열분해 개시온도를 160℃ 이하로 할 수 있는 열분해성 유기발포제의 구체예로는, 아조디카르본아미드 (205-215℃), .N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민 (200-205℃) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 OBSH 가 바람직하다.

[0047] 또한 시판되는 발포제의 종류에는 아조디카르본아미드(Cellcom-AC Series), p,p'-옥시비스(벤젠술포닐히드라지드)(Cellcom-OBSH Series), p-톨루엔술포닐히드라지드(Cellcom-H Series), p-톨루엔술포닐아세톤히드라존(Cellcom-KE), p-톨루엔술포닐세미카바지드(Cellcom-TSS), 5-페닐테트라졸(Cellcom-5PT) 및 소듐바이카보네이트(Kycerol Series) 등이 있으며 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 열팽창성 중공구체의 예를 들면 마츠모토유지세이야쿠 (주)제품「마이크로 스페어」와 같이 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐리덴과 아크릴로니트릴의 코폴리머, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴과 아크릴산메틸의 코폴리머 등으로 이루어지는 외피부분의 내부에 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 저비점탄화수소를 함유하는 입자지름 1 내지 50㎛의 구체 등을 들 수 있다.

[0049] 발포성 미소캡슐의 예를 들면 n-부탄, i-부탄, 펜탄, 네오펜탄과 같은 저비등점의 탄화수소를 내포하고 캡슐의 벽막재로서 염화 비닐리덴, 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 와 같은 아크릴산 에스테르, 스티렌과 같은 방향족 비닐 화합물을 주성분으로 하는 열가소성 수지를 이용한 것이 있고 시판하는 것으로서 마츠모토마이크로스페어 F-30, F-50, F-80(마츠모토 유지(주식)제), 에쿠스판셀 WU-461, WI-551, WI-051(일본 피라이토(주식)제) 등을 들 수 있다.

[0050] 또한 상기 발포제는 단독 또는 2종 이상 병용하여도 좋다.

[0051] 상기 발포제는 발포제의 종류 및 발포조건을 고려 하였을 때, 80~230℃에서 5~180초 가열하여 발포될 수 있다.

[0052] 다음으로는 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B)에 대하여 설명하기로 한다.

[0053] 상기 (B)의 부가중합형 공중합체는 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합이 가능하게 해준다. 또한 상기 발포제(A)와 혼합 및 상용성이 우수하여 발포특성에 유리하며, 효과적인 광가교가 가능하게 해주며 점착특성을 유지시켜 준다.

[0054] 부가중합형 공중합체의 골격을 이루는 상기 (메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록

시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다.

[0055] 여기서, a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70 내지 130℃이며, C4~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체인 것이 적정의 유리전이온도를 만족하고 점착성 측면에서 유리할 수 있다. 이러한 a) 단량체의 일예로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트에서 선택되는 것을 들 수 있다.

[0056] 한편, b) 단량체는 관능기를 갖는 가교성 단량체들로, 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함할 수 있다.

[0057] b)단량체의 구체적인 일예로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아클릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아클릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용한다. (메타)아크릴산은 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함하며, 높은 극성으로 피착제와의 상호작용을 통하여 점착력 및 물성 조절이 쉬우며 다른 이종 단량체 및 물질과 부가반응 및 다양한 관능기와 화학 결합시 반응성이 뛰어난 장점이 있다.

[0058] 이러한 단량체들을 사용하여 반응을 개시하여 중합함으로써 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는데, 이때 b)단량체는 a)단량체 100중량부에 대하여 5 내지 30 중량부 되도록 사용하는 것이 바람직할 수 있다. b)단량체의 함량에 따라 후속 부가반응에서의 부가중합 단량체인 광가교성 단량체의 함량이 결정되며, 궁극적으로 광가교 밀도, 응집력 및 박리력에 영향을 줄 수 있다. b)단량체의 사용량이 a)단량체 100중량부에 대해 5중량부 초과인 것이 적정의 응집력을 가져 재박리성이 향상되고, 30 중량부 이내인 것이 적정의 극성을 유지하여 경시변화에 안정하고 가교도가 적정하여 점착력이 향상되며 젖음성과 재박리성에 있어 유리할 수 있다.

[0059] 이러한 단량체들로부터 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 개시제는, 일예로 2,2′-아조비스이소부티로니트릴, 2,2′-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1′-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)등의 아조계 중합 개시제; tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥시드류, 칼륨 퍼술페이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥시드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0060] 그리고 중합방법은 공중합법을 사용하고, 상기 공중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀젼중합법 등이 있으며 용액중합법이 가장 바람직할 수 있다. 이때 중합은 질소분위기에서 50 내지 140℃에서 3 내지 12시간 동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하며, 단량체들을 균일하게 혼합한 후 개시제를 첨가하는 것이 좋다.

[0061] 본 발명의 부가중합형 공중합체(B) 제조에 사용할 수 있는 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 100,000 내지 1,000,000이고, 더욱 바람직하게는 400,000 내지 700,000인 것이 바람직할 수 있는데, 중량평균분자량이 400,000 이상이면 고분자 응집력이 적정하여 열에 대한 저항력을 높일 수 있고 1,000,000 이내이면 기재와의 밀착력이 적절하여 필름으로부터의 전사성이 우수할 수 있다. 또한 열경화 후의 적절한 초기 점착력을 얻기 위해 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 -60 내지 -30℃인 것이 바람직하다. 상기 유리전이온도가 약 -20℃ 이하인 것이 초기점착력이 적정하여 박리될 우려가 없다.

[0062] 이와 같은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 부가될 수 있는 단량체로 본 발명에서는 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 포함한다.

[0063] 상기 알킬글리시딜 에테르는 부가중합되는 측쇄길이를 조절하여 젖음성을 향상시키는 역할을 할 수 있는바, 이의 일예로는 젖음성을 고려하여 알킬기의 탄소수를 제어할 수 있어 그 제한이 있는 것은 아니나, 일예로 라우릴글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴글리시딜 에테르이다.

[0064] 또한 상기 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 포함하는데, 이는 부가중합형 공중합체가 방사선이나

자외선과 같은 에너지를 조사시 광개시제에 의해 반응이 개시되어 광중합 반응을 일으킬 수 있도록 하는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것으로, 이와 같은 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합되는 경우 방사선이나 자외선 조사에 의해 부가중합형 공중합체의 측쇄에 탄소-탄소 이중결합을 이용한 광가교가 가능해진다.

[0065] 이러한 광가교성 단량체의 예를 들면 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트에서 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0066] 이러한 단량체들을 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합시켜 부가중합형 공중합체를 얻을 수 있는데, 이때 광가교성 단량체는 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있고, 또한 알킬글리시딜 에테르도 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있다. 부가중합시 이들 두 종류의 단량체의 함량이 각각 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1몰 이상인 것이 젖음성이 유리하고 광가교 밀도가 적정하여 응집력 및 재박리력을 향상시킬 수 있고 이로써 피착재의 잔유물 발생을 방지할 수 있으며, 1.0몰 이내이면 광가교가 적정하여 적정의 유리전이온도를 가져 피착제에 대한 점착성을 유지할 수 있고 균일한 품질의 점착제를 제조할 수 있는 측면에서 유리하다.

[0067] 본 발명의 일 구현예에 의한 부가중합형 공중합체를 얻기 위한 부가중합에는 촉매를 사용할 수 있는데, 여기서 촉매는 합성과정에서 반응 시간 단축 및 전환율을 높이기 위해 사용하는 것으로, 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택되어 사용하나, 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 이미다졸 화합물의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ), 2-페닐이미다졸(2PZ), 1-시아노에틸-2-페틸이미다졸(2PZ-CN), 2-운데실이미다졸(C11Z), 2-헵타데실이미다졸(C17Z) 및 1-시아노에틸-2페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다.

[0068] 촉매의 함량은 부가중합에 사용되는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 광가교성 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부인 것이 바람직할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부가 바람직하다. 상기 촉매의 함량이 0.001 중량부 이상이면 광가교성 단량체의 부가중합의 반응율이 적정하여 전환율을 향상시킬 수 있고 미반응 단량체의 존재를 방지하여 물성이 최적하고, 10 중량부 이내인 것이 경화 반응 속도가 적정하여 보존 안정성 측면에서 유리할 수 있다.

[0069] 본 발명의 점착제 조성물에서 부가중합형 공중합체를 제조하는 방법은 통상의 부가중합법일 수 있으며, 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃에서 3 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0070] 다음으로 상기 (B)의 알킬글리시딜 에테르 대신에 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C)에 대하여 설명한다.

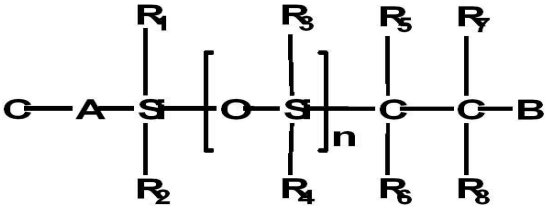
[0071] 본 발명에 따른 점착제 조성물은 젖음성 및 부가중합체의 상용성을 더욱 향상시키고자 상기 (B)에서 상기 알킬글리시딜 에테르 대신에 실록산 프리폴리머가 부가중합된 실록산계 부가중합형 공중합체(C)를 포함할 수도 있다.

[0072] 상기 실록산 프리폴리머는 중량평균분자량이 200-5000이며, 2개의 말단기를 가지며, 말단기 한쪽은 글리시딜기, 다른 말단기 한쪽은 엔드캡핑(end capping)된 실록산화합물이다.

[0073] 본 발명은 실록산 프리폴리머를 부가중합형 공중합체에 부가중합함으로써 실록산계 부가중합 공중합체(C)를 제조하며, 젖음성 및 초기 점착력이 일정하게 유지되며, 부착 후에 시간이 경과함에도 경시변화가 적으며, 특히 광가교에 따라 피착제에 잔사가 남지 않으면서도 점착력 및 재박리성이 우수한 광가교성 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

[0074] 상세하게는, 상기 실록산 프리폴리머는 하기 화학식 1을 만족한다.

[0075] [화학식 1]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1에서,

[0078] R_1 내지 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이고,

[0079] A는 O-R_{11} 또는 R_{12}이며,

[0080] B는 알킬기, 아릴기, 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알킬기, 알콕시카보닐기 또는 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기이며

[0081] C는 글리시딜기이며,

[0082] n은 1~10 의 정수이며,

[0083] 상기 R_{11}은 알킬렌이며, R_{12}는 알킬렌 또는 아릴렌이다.

[0084] 보다 상세하게는, 상기 화학식 1에서, R1 내지 R8은 각각 독립적으로 메틸기이고, A는 O-R11 이며, B는 라우릴기 또는 불소로 전부 치환된 알콕시카보닐기이며, C는 글리시딜기이며, n은 1이며, 상기 R11은 알킬렌인 것이 더욱 좋다.

[0085] 본 발명에 따른 실록산 프리폴리머는 상기 언급된 화학식 1의 구조에서 선택될 수 있으며, 실록산 프리폴리머의 제조방법은 크게 제한되는 것은 아니나, 알킬실록산 : 알릴 글리시딜 에터 : 할로겐으로 일부 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌성 불포화 단량체를 각각 1 : 1 : 1 몰비로 하여 제조할 수 있으며 반드시 상기 몰비율로 한정되는 것은 아니다.

[0086] 본 발명에 따른 알킬실록산의 구체적인 예로는 본 발명의 일 실시예에 의하면 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0087] 또한 상기 알릴 글리시딜 에터는 실록산 프리폴리머의 양쪽말단기 중의 다른 한쪽에 위치하여 부가중합에 참여할 수 있는 관능기, 즉 글리시딜기를 연결하여 부가중합에 참여할 수 있게한다. 한편 다른 한쪽은 부가중합 반응에 참여하지 못하도록 엔드 캡핑(end capping)한다. 엔드 캡핑에 해당하는 상기 화학식 1의 B는 알킬기, 아릴기, 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알킬기, 알콕시카보닐기 또는 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기를 포함한다. 이렇게 함으로써 본 발명에 따른 실록산 프리폴리머는 부가중합에 참여하여 본 발명에 따른 공중합체와 일체형이 되며 잔류 점착물을 남기지 않아 점착제로서의 우수한 효과를 낼 수 있다.

[0088] 상기 할로겐으로 일부 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌 등의 비닐계 화합물 및 불소계 또는 비불소계 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.

[0089] 이러한 실록산 프리폴리머 제조시에 촉매를 사용할 수 있으며, 일반적으로 백금촉매를 쓰는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0090] 실록산 프리폴리머의 합성방법은 통상의 중합방법을 사용할 수 있으며 합성온도 및 시간은 60℃~90℃에서 5~10시간동안 수행할 수 있으며 이에 제한되지는 않는다.

[0091] 또한 상기 실록산 프리폴리머는 상기 (B)의 알킬글리시딜 에테르 대신에 첨가하며, 알킬글리시딜 에테르와 동일한 몰비의 범위로 첨가 가능하고 상기 부가중합형 공중합체와 동일한 제조방법으로 제공할 수 있다.

[0092] 한편, 본 발명에 따른 부가중합형 공중합체 또는 실록산계 부가중합형 공중합체 100중량부에 대하여 상기 발포제를 0.1~3 중량부를 함유하여 광가교성 점착제 조성물을 제공할 수 있다. 발포제의 함량이 0.1중량부 미만이면 표면접촉면적을 충분히 줄이는 것으로부터 재박리의 문제가 있고 3중량부 초과이면 분산 및 발포제의 높은 유리전이온도로 접착력의 감소로 인해 접착의 문제가 있다.

[0093] 또한 본 발명의 광가교성 점착제 조성물에는 광개시제(광중합개시제)를 포함할 수 있으며, 일예로는 알파-케톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 케탈계 화합물, 방향족 술포닐클로라이드계 화합물, 광활성 옥심계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 캄포퀴논계 화합물, 할로겐화케톤계 화합물, 아실포스피녹시드계 화합물 및 아실포스포네이트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0094] 더욱 구체적으로 예를 들면, α-하이드록시케톤, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α-히드록시-α,α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 α-케톨계 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 아니소인메틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌술포닐클로라이드 등의 방향족 술포닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤,2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄포퀴논; 할로겐화케톤; 아실포스피녹시드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 광개시제는 상기 방사선 또는 자외선에 의해 활성화 되어 점착층 안의 탄소-탄소 이중결합을 활성화시켜 라디칼 반응이 발생되게 하는 기능을 한다. 광개시제는 부가반응형 공중합체 100 중량부에 대하여 0.05 내지 10 중량부로 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량부 되도록 사용할 수 있다.

[0096] 또한 본 발명의 광가교성 점착제 조성물은 중합금지제로 예를 들면 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene)을 더 첨가 할 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

[0097] 또한 상기 점착제 조성물에 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제, 충진제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.

[0098] 본 발명은 i) 기재상에 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물을 도포하는 단계,

[0099] ii) 도포된 광가교성 점착제 조성물 위에 상부필름을 덮는 단계,

[0100] iii) 상기 상부필름에 자외선을 조사하여 점착제 조성물을 경화하는 단계,

[0101] iv) 경화된 상기 조성물을 가열하여 상기 조성물에 포함된 발포제를 발포시키는 단계 및

[0102] v) 상기 상부필름을 이형하는 단계 를 포함하는 광가교성 점착제의 제조방법을 제공한다.

[0103] 본 발명에 따른 광가교성 점착제의 제조방법의 각 단계에 대하여 상술하기로 한다.

[0104] 먼저 상기 i)단계는 기재상에 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물을 도포하는 단계이다.

[0105] 이때 기재는 크게 제한되는 것은 아니며, 일예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계, 폴리이미드 및 폴리아미드 등의 수지로 되는 시트, 종이류, 부직포, 합성지 등을 사용할 수 있다.

[0106] 도포방법은 각별히 한정되는 것은 아니며, 일예로 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 나이프 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법을 들 수 있다.

[0107] 이때 도포두께는 20~40㎛ 인 것이 바람직하다. 20㎛ 미만인 경우 발포제가 코팅표면으로 나와 접착의 문제가 있고 40㎛ 초과인 경우 코팅 균일도 및 피착재로부터 재박리에 문제가 있다.

[0108] 다음으로 ii)단계는 도포된 광가교성 점착제 조성물 위에 상부필름을 덮는 단계이다. 이때 상부필름은 자외선 경화에 방해되지 않는 범위내의 투명필름이라면 어느것이나 가능하다. 그 예로는 PVC, PET, PO계열, 이미드, PE, PP 및 OPP 필름 등에서 선택할 수 있으며, 구체적으로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름을 사용할 수 있다.

[0109] 상기 iii)단계는 상기 상부필름에 자외선을 조사하여 점착제 조성물을 경화하는 단계이며, 이때 100~1000 mJ/㎠ 로 자외선을 조사할 수 있으며, 구체적으로는 200~500 mJ/cmㅂ 로 자외선을 조사하는 것이 광경화 효율면에 있어서 바람직하다.

[0110] iv)단계는 경화된 상기 조성물을 가열하여 상기 조성물에 포함된 발포제를 발포시키는 단계이며, 가열은 사용가

능한 발포제의 대략적인 발포가능 범위를 고려하였을때 80~230℃에서 5~180초간 수행하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 100~200℃에서 30~100초간 수행할 수 있다.

[0111] v)단계는 상기 상부필름을 이형하는 단계이며, 이는 상기 iv)단계의 발포제를 발포함으로 인하여 점착제를 포함하는 점착제층과 상기 자외선 조사면과 맞닿아 있는 상기 ii)단계의 상부필름 사이에 발포로 인한 미세기공이 요철처럼 형성되어 층의 분리가 보다 용이해지는 것을 특징으로 한다. 따라서 이형이 매우 용이하며, 발포제 및 상기 부가중합 공중합체와의 함량의 조절에 따라서 원하는 이형도로 제어가 가능하다.

[0112] 발포체의 함량은 부가중합형공중합체의 고형부 100중량부에 대하여 0.1~3 중량부인 것이 바람직하다. 0.1중량부 미만이면 발포제의 팽창면적이 적어 표면접촉면적을 줄이는데 어렴움이 있으며, 3중량부 이상이면 발포제의 높은 유리전이온도와 분산성으로 인하여 접착력이 감소하여 피착제를 접착할 수 없다. 이와같이 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 고분자 측쇄에, 젖음성과 광가교성을 갖는 알킬글리시딜 에테르 및 광가교성 단량체를 부가함으로써 점착층 형성시 방사선 내지 자외선 조사에 의해 광가교된 점착층을 형성할 수 있으며, 이러한 점착층은 젖음성과 안정한 점착물성을 발현할 수 있다. 또한 발포제를 포함하여 가열 또는 자외선 조사에 따른 발포효과를 보이며, 점착제가 도포된 점착제층과 점착제층의 표면에 덮는 상부필름 사이에 발포로 인한 미세기공이 요철처럼 형성되어 층의 분리가 보다 용이해질 수 있다.

발명의 효과

[0113] 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 촉매를 적용한 부가반응형 아크릴계 점착제이며, 광가교를 통해 젖음성이 우수하고 초기부착시 점착력이 일정하게 유지된다. 그리고 부착후 시간이 경화함에도 초기 점착력이 일정하게 유지되어 안정한 점착력을 가지며, 응집력과 재박리력이 높아 피착제에 전사되어 잔유물을 남기는 현상 및 불량을 최소화시킬 수 있는 점착층을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0114] 또한 발포제를 포함하여 가열 또는 자외선 조사에 따른 발포효과를 보이며, 점착제가 도포된 점착제층과 점착제층의 표면에 덮는 상부필름 사이에 발포로 인한 미세기공이 요철처럼 형성되어 층의 분리가 보다 용이해지는 것을 특징으로 하며, 발포제의 조절로 원하는 이형력의 제어가 용이하며, 동시에 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0115] 도 1은 본 발명에 따른 광가교형 점착제의 1차 자외선 조사 후 2차 열에 의한 팽창의 메커니즘을 도식화 한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0117] **[실시예 1]**

[0118] **1. 부가중합형 공중합체의 제조**

[0119] 1) (메타)아크릴계 공중합체의 제조

[0120] 질소가스가 충진되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2L의 반응기에 하기 표 1의 실시예1의 조성으로 (메타)아크릴레이트계 단량체, 관능기를 갖는 가교성 단량체들을 투입하였다.

[0121] 표 1에 기재된 단량체로 구성되는 혼합물 100중량부에 대하여 용제로써 톨루엔 30중량부, 에틸아세테이트(ethylacetate, EAc) 70 중량부를 투입하여 혼합물을 제조하였다.

[0122] 그 다음, 상기 혼합물의 50중량%를 4구 플라스크에 투입하고 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징(purging)한 후, 상기 단량체 혼합물을 균일하게 교반 한 후, 반응개시제로 32.5%(w/w)의 고형분으로 에틸아세테이트에 함유된 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 1.5 중량부를 투입하였다. 4구 플라스크 반응조의 온도를 80 ℃로 유지하여 0.5시간 반응하고 그 후에 남은 50%의 혼합물을 소분하여 1.5시간 동안 적하하면서 반응시키고 그 후에 3시간을 더 80 ℃로 유지반응하여 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[0123] 2) 부가중합형 공중합체의 제조

[0124] 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 라우릴글리시딜 에테르, 실록산 프리폴리머 및 글리시딜메타아크릴레이트 등을 표 1의 조성으로 투입하고 70 ℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 공중합체를 제조하였다.

[0125] **2. 광가교성 점착제 조성물의 제조**

[0126] 상기 부가중합형 공중합체에 발포제(Cellcom H)를 표 1의 함량으로 투입하고 혼합하고, 여기에, 광개시제(α-Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교성 점착제 조성물을 제조하였다.

[0127] 하기 표 1의 기재에서 각 배합량의 단위는 각별히 한정하지 않는 한 '중량부'로 이해될 것이다.

[0128] [표 1] 광가교성 점착제 조성물의 조성비

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
부가중합형공중합체	(메타)아크릴계 공중합체	2-EHA(중량%)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
		EA(중량%)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
		AA(중량%)	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
	부가중합	LGE(mol)[a]	0.5	0.5	-	0.5	0.5
		GMA(mol)[a]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		실록산프리폴리머	-	-	0.5	-	-
부가중합형공중합체분자량		Mw(g/mol)	551000	551000	563000	551000	551000
		Mn(g/mol)	238000	238000	234000	238000	238000
점착제조성물의 조성비(중량부)		부가중합형공중합체	100	100	100	100	100
		발포제(Cellcom H)[b]	1	-	1	5	-
		발포제(Cellcom AC 3000F)[b]	-	1	-	-	-

[0129]

[0130] 주)

[0131] * EA : 에틸아크릴레이트(ethyl acrylate)

[0132] * 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

[0133] * AA : 아크릴산(acrylic acid)

[0134] * GMA : 글리시딜메타아크릴레이트(glycidyl metaacrylate)

[0135] * LEG : 라우릴글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether)

[0136] *[a] : AA 1.0몰에 대한 몰비

[0137] *[b] : 부가중합형공중합체 고형분 100중량부에 대한 중량부

[0138] **3. 점착필름의 제조 및 물성평가**

[0139] 두께 80 ㎛의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에, 실시예 1의 광가교성 점착제 조성물을 코팅하고 코팅액의 상면에두께 80 ㎛의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)를 덮어 건조시킨 후 피착제에 부착후 고압수은램프 (100W/cm^2 : 주파장대 365nm)가 장착된 컨베

이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 500mJ/cm^2으로 하여 자외선 조사한 후에, 추가적으로 180℃ 에서 1분간 가열하여 발포제를 발포시켜 피착제로부터 이형후 점착물성을 측정하였다.

[0140] 얻어진 각각의 점착필름에 대하여 상용성, 점착력, UV 조사후 및 열에 의한 팽창후의 상부필름의 박리력, 젖음성질 및 박리후 외관의 잔사(피착제 표면의 잔유물) 발생 유무 등을 평가하여 그 결과를 다음 표 2에 정리하였다.

[0141] 구체적인 평가방법은 다음과 같다.

[0142] (1) 점착력

[0143] 제조한 필름을 유리 면에 JIS Z 0.27에 의거하여 2 kg의 롤러로 부착한 후, 25℃의 온도와 50%의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관한 후, 180°각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)를 이용하여 측정하였다.

[0144] (2) 젖음성

[0145] 상기 제조된 점착필름을 실리콘웨이퍼에 각각 가로 2.54㎝, 세로 10㎝의 크기로 재단하여 시료를 준비하고 이형필름을 박리시킨 후 외부 압력을 가하지 않고 스스로 점착층이 유리 표면에 완전히 젖어드는 시간을 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. (○: 10초 미만, △: 10초 이상 30초 미만, ㅅ: 30초 이상)

[0146] (3) 박리후 외관의 잔사(피착제 즉 웨이퍼 표면의 잔유물)

[0147] 상기의 점착력 테스트 후, 필름이 박리된 유리 표면의 오염도와 외관, 박리력 등을 종합적으로 평가하였다.

[0148] (양호: 쉽게 박리 가능하며 유리 기판에 점착제의 잔사 없음, 불량: 유리 기판에 점착제의 잔사 있음)

[0149] (4) 상용성

[0150] 점착제 조성물의 투명도를 하루간격으로 3일간 측정하여 투명도의 변화가 없으면 양호, 변화가 5~10% 의 범위로 떨어지면 보통, 변화가 10% 이상이면 불량으로 체크하였다.

[0151] (5) 1차 UV조사후 상부필름의 박리력(gf/inch)

[0152] 1차 UV조사후 상부필름을 180°각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)로 박리하고 박리력 수치를 측정하였다.

[0153] (6) 2차 열에 의해 팽창후 박리력 (gf/inch)

[0154] 2차 열에 의해 팽창후 상부필름을 180°각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)로 박리하고 박리력 수치를 측정하였다.

[0155] [표 2] 점착필름의 물성결과

[0156]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
점착력(gf/inch)	260	290	200	30	400
젖음성	○	○	○	○	○
잔유물	양호	양호	양호	양호	양호
상용성	양호	양호	양호	불량	양호
1차 UV조사후 상부필름의 박리력(gf/inch)	130	135	135	120	300
2차 열에 의한 팽창후 상부필름의 박리력 (gf/inch)	<3	<1	<3	<1	-

[0157] **[실시예 2]**

[0158] 발포제의 종류를 Cellcom AC 3000F로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 제조하였다. 얻어진 각각의 점착필름에 대하여 상용성, 점착력, UV 조사후 및 열에 의한 팽창후의 상부필름의 박리력, 젖음성질 및 박리후 외관의 잔사(피착제 표면의 잔유물) 발생 유무 등을 평가하여 그 결과를 표 2에 정리하였다.

[0159] **[실시예 3]**

[0160] **1. 실록산계 부가중합형 공중합체의 제조**

[0161] 1) 실록산 프리폴리머의 합성

[0162] 질소가스가 충진되고 내부와 내부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어할 수 있는 2 L의 반응기에 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 1몰을 4구 플라스크에 투입하였다.

[0163] 상기 혼합물 및 용제가 투입된 반응기에 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징한 후, 상기 반응기를 균일하게 교반한 후, 반응개시제로 백금촉매를 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 양의 1 중량%를 투입하였다. 반응조의 온도를 70℃ 로 유지하면서 알릴 글리시딜 에터 1몰 및 스티렌 1몰을 혼합한 혼합물을 3시간 동안 적하 및 7시간 동안 반응하여 실록산 프리폴리머를 수득하였다.

[0164] 2) 실록산계 부가중합형 공중합체의 제조

[0165] 실시예 1에서 제조된 (메타)아크릴계 공중합체에 상기 실록산 프리폴리머 및 글리시딜메타아크릴레이트를 표 1의 실시예 2의 조성으로 투입하고 70 ℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 공중합체를 제조하였다.

[0166] **2. 광가교성 점착제 조성물의 제조**

[0167] 상기 실록산계 부가중합형 공중합체에 발포제(Cellcom H)를 표 1의 실시예 3의 조성비로 투입하여 혼합하고, 여기에, 광개시제(??-Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 대비 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교성 점착제 조성물을 제조하였다.

[0168] 상기 부가중합형 공중합체에 발포제(Cellcom AC 3000F)를 표 1의 함량으로 투입하고 혼합하고, 여기에, 광개시제(α-Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 대비 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교성 점착제 조성물을 제조하였다.

[0169] **3. 점착필름의 제조 및 물성평가**

[0170] 표 1을 참고하여 실시예 1의 방법대로 점착필름을 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0171] **[비교예 1~2]**

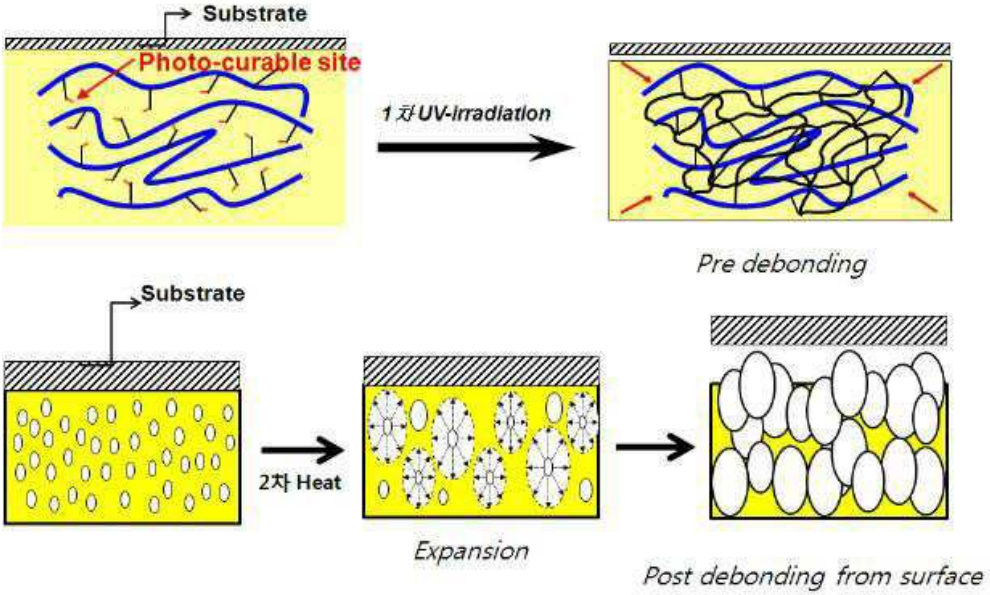
[0172] 표 1을 참고하여 실시예 1의 방법대로 광가교성 점착제 조성물을 제조하고 이를 점착필름으로 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0173] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2의 결과를 통하여 본 발명에 따른 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 우수한 상용성과 젖음성을 가지며 피착제에 잔유물을 남기지 않아 고품질을 점착필름을 제공할 수 있음을 확인하였다. 또한 발포제를 포함함으로 인하여 상부필름 이형력이 매우 용이해졌음을 확인할 수 있었다. 반면 발포제의 함량이 3중량부 이상인 비교예 1은 점착력이 너무 낮아 점착제의 역할을 할 수 없는 문제점이 있었고, 발포제를 함유하지 않은 비교예 2는 상부필름의 이형력이 좋지 않아서 요구하는 물성을 만족하지 못함을 확인하였다.

[0174] 따라서 본 발명에 따른 발포제를 포함하는 광가교성 점착제 조성물은 경화성이 우수하며, 상용성이 우수하고, 상부필름의 이형력이 용이하여 MCP용 점착제 분야에 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있음을 예상할 수 있다.

도면

도면1


Substrate
Photo-curable site
1차 UV-irradiation
Pre debonding
Substrate
2차 Heat
Expansion
Post debonding from surface